MTA Dergisi

Bu makale aşağıda atıf bilgisi verilen makalenin Türkçe çevirisidir.

Atıf bilgisi: Lekoui, A., Laouar, R., Aissa, D. E., Boyce, A. J., 2024. Origin of the mineralizing fluids involved in the formation of the scheelite skarn in the Beleleita area (Edough NE, Algeria): Fluid inclusion and stable S, O and C isotope study. Bulletin of the Mineral Research and Exploration 175, 41-63. https://doi.org/10.19111/bulletinofmre.1543523



Beleleita bölgesi (Edough, Kuzeydoğu Cezayir) skarn tipi şelit cevherleşmesi oluşumunda rol oynayan sıvıların kökeni: Sıvı kapanım ve duraylı S, O ve C izotopları çalışması

Origin of the mineralizing fluids involved in the formation of the scheelite skarn in the Beleleita area (Edough NE, Algeria): Fluid inclusion and stable S, O and C isotope study

Abdelmalek LEKOUI^{a*}, Rabah LAOUAR^b, Djamel-Eddine AISSA^c ve Adrian Joseph BOYCE^d

^a Jijel Üniversitesi, Yaşam ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Laboratuvarı (LGG), 18000, Jijel, Cezayir

^b Jeoloji Bölümü, Yer Bilimleri Fakültesi, Badji Mokhtar Üniversitesi, Annaba, B.P. 12, 23000 Annaba, Cezayir

^e Houari Boumediene Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Yer Bilimleri, Coğrafya ve Bölgesel Planlama Fakültesi, Cezayir (Algiers), Cezayir

^d İzotop Yerbilimleri Fakültesi, SUERC (İskoçya Üniversiteleri Çevre Araştırma Merkezi), Doğu Kilbride, Glasgow, G75 0QF, İskoçya,

Birleşik Krallık

Araştırma Makalesi

Anahtar Kelimeler: Skarn, Kararlı İzotoplar, Magmatik Akışkanlar, Edough, Cezayir.

ÖΖ

Bu calısmada, Beleleita selit skarn vatağındaki skarn ve iliskili W-As-Bi-(Au) cevher olusturan süreclerde rol oynayan sıvıların kökenini değerlendirmek amacıyla duraylı S-, O- ve C-izotop verileri araştırılmıştır. İki skarn kütlesi, Cezayir'in kuzeydoğusunda yer alan Edough metamorfik kompleksinin güneyinde, Neoproterozoyik gnayslar içine bulunmaktadır. Bu kütleler, KD-GB doğrultulu, birbirine yaklaşık paralel, yaklaşık 700 m uzunluğunda ve 10 m genişliğinde süreksiz dilimler (F1 ve F2) sergilemektedir. Bu dilimler, 1980'lerde ORGM (Cezayir Ulusal Jeoloji ve Maden Arastırmaları Ofisi) maden aramaları sırasında 130 m derinlikte yapılan sondaj ile kesilmiştir. Dokusal gözlemler iki ana döngüyü ortaya koymaktadır. Döngü I klinopiroksen, granat, plajiyoklaz, pirit, pirotin ve kalkopirit içeren erken klasik zonlu skarn topluluğunu göstermektedir. Döngü II ise florit, şelit, lollingit, allanit, zinnwaldie serisi, sfen, volframit, arsenopirit, nabit bizmut ve kuvars ile greyzenleşmiş sekant skarnlara karşılık gelen geç litiniferöz ve florlu skarn topluluğunu göstermektedir. Duraylı O-izotop analizi hem tüm kayac örnekleri hem de secilmis klinopiroksen, kuvars ve granat mineralleri üzerinde gerçekleştirilirken, C- ve O-izotop analizi gang kalsit üzerinde gerçekleştirilmiştir. S-izotopları ise sülfitler (pirit, kalkopirit, lollingit ve pirotin) üzerinde gerçekleştirilmiştir. Tüm sonuçlar nispeten sınırlı aralıklar göstermektedir $(\delta^{18}O_{SMOW} \%+8,4 \text{ ile } +9,9 \text{ arasında; } \delta^{13}C_{PDB} \% -6,9 \text{ ile } 4,2 \text{ arasında ve } \delta^{34}S_{CDT} \%-0,3 \text{ ila } +5,3 \text{ arasında ve } \delta^{34}S_{CDT} \%-0,3 \text{ ila } +5,3 \text{ arasında ve } \delta^{34}S_{CDT} \%-0,3 \text{ ila } +5,3 \text{ arasında ve } \delta^{34}S_{CDT} \%-0,3 \text{ ila } +5,3 \text{ arasında ve } \delta^{34}S_{CDT} \%-0,3 \text{ ila } +5,3 \text{ arasında ve } \delta^{34}S_{CDT} \%-0,3 \text{ ila } +5,3 \text{ arasında ve } \delta^{34}S_{CDT} \%-0,3 \text{ arasında ve } \delta^{34}S_$ arasında). Bu durum skarn oluşumu ve cevherleşmeye katkıda bulunan önemli oranda magmatizma etkili homojen bir akışkan kaynağa işaret etmektedir. Buna göre, söz konusu cevher oluşturan akışkanlar, bölgedeki diğer birçok cevher yatağına benzer şekilde, büyük olasılıkla Edough masifinde Burdigalian döneminde egemen olan I-tipi magmatik olaydan kaynaklanmıştır. Ayrıca, Döngü II'ye ait florit, şelit ve kuvars mineralleri üzerinde yapılan önceki sıvı kapanım çalışmaları, cevherlerin düşük basınç (0,5-0,6 kb) altında sıcak ($T_{\rm b} = 500^{\circ}-520^{\circ}$ C) ve oldukça tuzlu magmatik akışkanların çökeldiğini göstermektedir. Bu durum mevcut duraylı izotop verileriyle uyumludur.

Geliş Tarihi: 21.11.2023 Kabul Tarihi: 04.09.2024 Keywords: Skarn, Stable Isotopes, Magmatic Fluids, Edough, Algeria.

ABSTRACT

This study investigates the first stable S-, O- and C-isotopes data on the Beleleita scheelite skarn deposit to assess the origin of the mineralising fluids involved in the formation of the skarn and related W-As-Bi-(Au) mineralisation. Two skarn bodies are embedded within the Neoproterozoic gneisses, south of the Edough metamorphic complex, NE Algeria. They show subparallel, discontinuous slabs (F1 and F2) approximately 700 m long and 10 m wide, striking NE-SW. The slabs were cross-cut by bore-hole drilling at a depth of 130 m during ORGM (Office de Recherche Géologique et Minière) mining exploration in the 1980s. Textural observations reveal two main cycles. Cycle I displays early classical zoned skarn assemblage, including clinopyroxene, garnet, plagioclase, pyrite, pyrrhotite, and chalcopyrite. Cycle II shows late lithiniferous and fluorinated skarn assemblage that corresponds to greisenised secant skarns, with fluorite, scheelite, lollingite, allanite, zinnwaldite series, sphene, wolframite, arsenopyrite, native bismuth, and quartz. Stable O-isotope analyses were carried out on both whole-rock samples and clinopyroxene, quartz, and garnet mineral separates, whereas C- and O-isotope analyses were conducted on gangue calcite. S-isotopes were carried out on sulphides (pyrite, chalcopyrite, lollingite and pyrrhotite). All the results display relatively narrow ranges ($\delta^{18}O_{SMOW}$ varying from +8.4 to +9.9%; $\delta^{13}C_{PDR}$ ranging between -6.9 to -4.2‰ and $\delta^{34}S_{CDT}$ between -0.3 to +5.3‰), indicating a homogeneous source of fluids with significant magmatic signatures that contribute to skarn formation and ore deposition. Accordingly, the involved mineralising fluids most likely originated from the I-type magmatic event that prevailed during Burdigalian times in the Edough massif, similar to many other ore deposits in the area. Moreover, previous fluid inclusion studies carried out on fluorite, scheelite, and quartz of Cycle II show that the ores were deposited from hot ($T_{\rm h} = 500^{\circ}-520^{\circ}C$), highly saline magmatic fluids under low pressure (0.5–0.6 kb), and this complies well with the present stable isotope data.

1. Giriş

Edough metamorfik kompleksi, Kuzey Afrika Alp kuşağının iç bölgesinin bir parçasıdır ve "Mağrip" kuşağı olarak da bilinir. Bu kuşağın mevcut konumunu Oligo-Miyosen yitiminin ve Batı Akdeniz'de Afrika ve Avrupa levhaları arasındaki çarpışmanın bir sonucu kazandığına inanılmaktadır (örneğin, Auzende vd., 1975; Cohen, 1980; Bouillin, 1986; Carminati vd., 1998, 2012; Caby vd., 2014). Çekirdek kompleksi, Oligo-Miyosen vitim ve carpışma süreclerinden kaynaklanan bir yapı olan sedimanter naplar tarafından yerel olarak örtülmektedir. Edough masifinin metamorfik kompleksi, KD yönünde uzanan bir antiform yapısına sahiptir (Sekil 1b) ve cesitli Neoproterozoik ve Paleozoyik metamorfik kayaçlardan oluşmaktadır. Çekirdeği oluşturan gnaysların orijinal olarak kalk-alkalin kayaclar olduğu düsünülmektedir (Ahmed-Said vd., 1993). Gnaysların üzerini kaplayan metapelitler iki birimden oluşmaktadır: Mermer ve skarn katmanları ve metrik dilimleri ile ardalanmalı granat veya daha yaygın olarak disten-mikaşistler; ve andaluzit içeren aliminyumlu şist ve feldispatik kuvars ardalanmasından oluşan bir Paleozoyik üst birim (Ilavsky ve Snopkova, 1987). Bu litolojiler, yüksek basınç ve yüksek sıcaklık (Döngü I) koşullarından, ortaç basınç ve sıcaklık (Döngü II) ve düşük basınç ve yüksek sıcaklık (Döngü III) koşullarına kadar çok döngülü bir metamorfizma geçirmiştir (Hammor, 1992; Bruguier vd., 2017). La Voile Noire ve Bou Maiza lokalitelerinde ayırtlanmamış mafik ve ultramafik kayaç mostraları gnays içinde tektonik olarak yer almaktadır (Hadj-Zobir ve Oberhansli, 2013; Bosch vd., 2014). Naplar, Kretase kumtaşları, şeyller ve marnların yanı sıra Oligo-Miyosen kumtaşı flişlerinden oluşmaktadır.

Edough çekirdek kompleksi ve üzerleyen sedimanter kayaçlar yaklaşık 16 milyon yıl önce magmatik litolojiler tarafından kesilmiştir (Marignac ve Zimmermann, 1983). Bu magmatik kayaçlar riyolitik domlar ile damarlar ve subvolkanik mikrogranitik intrüzyonları olmak üzere iki gruba ayrılır. Ahmed-Said vd. (1993) ve Laouar vd. (2002) tarafından jeolojileri, jeokimyaları ve petrojenezleri incelenmiş ve metalüminli I-tipi litolojilerin az miktarda kabuk malzemesi içeren manto türevli magmaların göstergesi olduğu belirlenmiştir.

Edough masifindeki magmatik ve ilişkili hidrotermal olayların dört tür cevherleşmeye yol açtığı düşünülmektedir: (1) şu anda işletilmeyen bölgedeki en büyük maden yatağı Ain Barbar ve El-Mellaha gibi baz metal damar cevherleşmesi (örn, Bolfa, 1948); (2) Beleleita'da olduğu gibi skarn W-As-Au ile ilişkili cevherleşme (Aissa vd., 1995); (3) Boumaiza ve Berrahal bölgesindeki skarnlar ve amfibolitlerle ilişkili Fe-Pb-Zn-Cu yatakları; ve (4) metamorfik kompleks içinde gözlenen Sb-Au damarları (örneğin, Koudiat El Ahrach; Saf-Saf ve Ain Barbar). Edough cevherleşmelerinden bazıları geçmişte kapsamlı bir şekilde işlenmiştir ve çekirdek kompleksindeki damarlar yakın zamanda Au-W-As için araştırılmıştır.

Beleleita (Karézas) selit-skarn vatağı Edough masifinin güney kesiminde yer almaktadır. Yatak, arsenopiritlerle ilişkili As ve Au'ya ek olarak W, Sn, Bi, Li ve F gibi nadir metal zenginlesmeleri içermektedir (SONAREM [Cezayir Ulusal Maden Arastırma Sirketi], 1975). Skarn zonları mineralojileri, jeokimyaları ve jeokronolojilerinin yanı sıra sıvı kapanımları acısından da incelenmistir (Bouguerra, 1990; Aissa, 1996; Aissa vd., 1999; Marignac vd., 2016). Skarnlar ve magmatik gövde arasındaki kontak zonu yüzeyde gözlenmemektedir ancak sıvı kapanım verileri ve K-Ar tarihleme sonucları skarnların yaklaşık 17 milyon yıl önce yüksek sıcaklık, yüksek tuzluluk ve düşük basınçlı magmatik akışkanlar tarafından oluştuğunu göstermektedir (Aissa vd., 1995; Marignac vd., 2016). Avrica Laouar vd. (2002), mermer skarnifikasyonundan sorumlu akışkanların büyük olasılıkla Edough masifindeki Gec Burdigaliyen magmatik olayıla iliskili gömülü bir I-tipi granitovidden türediğini belirtmistir. Böyle bir magmatik akışkan aynı zamanda şelit skarnlarının en vavgin olusumlarından da sorumludur. Aissa (1997) ve Laouar (2002), Beleleita skarn yatağının oluşumuna daha fazla ışık tutmak için, mevcut sıvı kapanım verileri ile birlikte duraylı S-, C- ve O-izotop jeokimyası kullanılarak daha fazla calısma yapılmasını önermistir.

Bu makalede, Beleleita skarn litolojilerinin tüm kayaçdan seçilen mineraller ve sülfür minerallerinden elde edilen O-, C- ve S-izotop verileri ilk kez sunulmaktadır. Hem skarnlaşma süreçlerinden hem de cevherleşmedensorumlu akışkanların özelliklerini ve kökenini aydınlatmak için petroloji, metalografi ve önceki sıvı kapanım verileri, izotopik verilerle değerlendirilmiştir. İzotopik veriler, bu sıvıların oluşumunda Miyosen magmatik ve metamorfik olaylarının rolünü ortaya koymak için Edough metamorfik ve magmatik kayaçlarının verileriyle karşılaştırılmıştır.

2. Jeoloji

Annaba şehrinin yaklaşık 12 km güneybatısında yer alan Beleleita masifi, Edough kompleksinin en güneydeki metamorfik bloğuna karşılık gelmektedir (Şekil 1a). Edough metamorfik kompleksinin bir parçası (10 x 4 km) olan Beleleita masifi (Şekil 1b), bölgesel metamorfizmaya uğramış ve yerel olarak metasomatize olmuş farklı derecede metamorfizma etkilerine sahip çeşitli kayaç türlerinden oluşur. Neoproterozoyik'ten Paleozoyik döneme kadar uzanan metamorfik litolojiler, leptinit ve kuvarsit seviyeleri içeren migmatize olmuş gözlü gnayslar; iki mikalı gnays; mermer, amfibolit ve skarn blokları içeren andaluzit, disten, stavrolit ve granat içeren mikaşistler hakimdir.

Gözlü gnayslar belirgin foliasyon gösteren kayaçlardır ve genellikle fayların ve kırık bölgelerinin yakınında şiddetli kaolinleşme görülür. İki mikalıgnays, K50°-K80° yönelimli bir foliasyona sahip olup metrelerce kalınlıktaki katmanlardan oluşur. Kuvars, K-feldispat, mikalar (muskovit ve biyotit), plajiyoklaz ve bazen granattan oluşan klasik mineralojilerine ek olarak, prizmatik (2 ila 5 mm) turmalin mineralleri içerebilirler. Beleleita gnayslarının ortak ve en çarpıcı kimyasal özelliği, Edough metamorfik masifinin diğer gnayslarına kıyasla anormal Sn, W, B, Rb, Li ve F konsantrasyonları içermeleridir (Aissa, 1996).

Beleleita masifinin güneydoğu kesiminde mostra veren mikaşistler, gözlü gnaysları uyumsuz olarak üzerler. Andaluzit, stavrolit ve granat gibi metamorfik minerallere ek olarak esas olarak muskovit, biyotit, feldispat ve kuvarstan oluşurlar. Bu mikaşistler içerisinde mermer, skarn ve amfibolit mercekleri de gözlenmektedir. Mermerler, gnayslar ve mikaşistler içinde metrik mercekler olarak ortaya çıkar. Esas olarak kalsitten (%88) oluşurlar ve aksesuar olarak flogopit, manyetit, grafit ve pirit içerirler.

Pegmatitler ve aplitler Beleleita bölgesinde yaygın olarak gelişir; fay zonları ve tektonik dokanaklar



Şekil 1- a) Edough kompleksinin Alp kuşağı içindeki konumu (Durand-Delga, 1980), b) Beleleita masifindeki çalışma alanını gösteren Edough kompleksinin basitleştirilmiş şematik jeoloji haritası.

boyunca gnayslara sokulurlar. Bunlar turmalin ve muskovit içeren kayaçlardır ve genellikle KKD-GGB yönelimli faylar boyunca mostra verirler. Skarnlar esas olarak mermer protolitleri üzerinde gelişir ve piroksenit, granatit ve daha az ölçüde amfibolit içerir. Gnayslarla dokanakları genellikle plajiyoklaz içeren skarnlar veya plajiyoklazitlerin oluşumu ile belirginleşir. Yüzeyleyen sedimanter kayaçlar yalnızca masifin güney kesiminde ve metamorfik oluşumları uyumsuz olarak örten Numidian naplarındaki Miyosen kumtaşlarından oluşur.

Beleleita masifinin metamorfik litolojisi, hidrotermal sıvı dolaşımını kolaylaştıran yoğun faylanma ve kırılma süreçlerine maruz kalmıştır; bu süreçleri pegmatit ve aplit gövdelerinin sürü ve mercekler gibi ileri derecede farklılaşmış magmatik kayaçların yerleşimi ile sonuçlanmıştır. Bir bütün olarak, Beleleita cevher yatağının yapısal çerçevesi iki ana, büyük ölçekli fay sistemi tarafından tanımlanmaktadır: (1) skarn kütleleri ve pegmatit merceklerinin oluşumunda sonra meydana gelen 55°-70°'lik eğimi ile şistozite yapıları boyunca D-B'dan KKD-GGB'ya uzanan paralel faylar ve (2) ilk fay sistemini kesen ve dik eğimli dalma (75°-90°) gösteren kabaca K-G'den KB-GD'ya uzanan faylar. Bölgede bazı küçük faylar da gözlemlenebilmektedir.

2.1. Maden Yatağı Jeolojisi

Beleleita W-As skarn yatağı, 1930 yılından beri işletilmektedir ve başlangıçta yataktan sadece arsenik (lollingit) elde edilmiştir. Wolfram varlığı (WO₃ %0,97 oranında) 1950'lerde keşfedilmiştir. Ancak, zenginleştirme sürecinde W minerali düşük verimle (%30'dan az) kazanılmış olup ve bu da madenin daha sonra kapanma sebeplerinden biri olmuştur. Son zamanlarda bu bölgede çeşitli arama ve araştırma çalışmaları yürütülmüştür (örneğin, E.RE.M. [Entreprise de Recherche Minière], 1969; Aissa, 1996; Aissa vd., 1998). Jeolojik olarak, Beleleita W-As skarn yatağı 10 m kalınlığında ve yaklaşık olarak paralel iki skarn oluşumundan (F1 ve F2; Şekil 2) oluşur; bunlar 600-700 m uzunluğunda ve 130 m'den daha derindir. Bu oluşumlar, Beleleita bölgesinin metamorfik gnaysları içinde yer almakta olup çoğunlukla tekdüze paragnayslardan ve daha az yaygın olarak lökokratik ortognayslardan oluşur. Temsili 30 sondaj kuyusundan elde edilen skarn örneklerinin petrografik incelemesi dört litolojik fasiyesi ortaya koymaktadır.

1. Piroksenitler: Bunlar en bol bulunan skarn litolojileridir. Mermer ana kayasının dış kısımlarında gelişirler ve mermer foliasyonu ile düzensiz ve keskin dokanak gösterirler. Piroksenitler çoğunlukla masif bir doku sergilerken (Şekil 3a), özellikle gnayslarla kontak zonlarında nadiren de bantlı doku (Şekil 3b) sunar. Ancak, mermer-skarn zonu kontağı bir granat zonu ile belirginleşir (ksenomorfik veya yarı özşekilli vuvarlak kristaller) ve ardından hedenbergitik bilesimli klinopiroksen yığışımları gelir. Klinopiroksen, skarn zonlarında yaygın olarak gelişen başkın kalk-şilikat mineralidir ve genellikle iğnemsi veya prizmatik yığışımlar (~5 mm) şeklinde gözlenir, ancak nadiren özsekilli ve yarı özsekilli kristaller (Şekil 4a, b) de gözlemlenebilir. Masif piroksenitler genellikle pirit, kalkopirit ve pirotin gibi sülfür mineralleri içerir. Klinopiroksen yığışımları içindeki ince flogopit kalıntıları mermer protolitinin bileşimini gösterebilir (Şekil 4c). Santimetre ila milimetre kalınlığında boşluk dolgusu florit-lollingit-selit-sfen damarları sıklıkla piroksenit kayasını keser (Şekil 4a). Klinopiroksenler yer ver klinopiroksen kristal kenarları boyunca gelişen zoisit ve amfibol gibi sulu mineraller tarafından ornatılmıştır (Şekil 4h).



Şekil 2- F1 ve F2 skarn oluşumlarını gösteren Beleleita bölgesinin basitleştirilmiş jeolojik haritası (E.RE.M., 1969; Aissa, 1996; Aissa vd., 1999; Marignac vd., 2016)



Şekil 3- Beleleita skarnına ait skarn litolojilerini gösteren seçilmiş makrofotoğraflar; a) klinoproksenit ve granatit içeren masif, zonlu skarn, b) plajiyoklazitler tarafından üzerlenilmiş bantlı klinoproksenitler, c) klinopiroksen (Cpx) ve plajiyoklazlar (Pl) içeren masif granatit, d) amfibolit (Am= ve epidot (Ep) ile dokanak halinde klinopiroksen (Cpx)-granat (Grt) skarn zonu, e) florit damarları ve lollingit gelişimi ile çapraz kesilen klinopiroksenit, f) klinopiroksenit (Cpx) mikro çatlakları boyunca interstisyel kuvars (Qtz), amfibol (Am) ve epidot (Ep) gelişimi.

2. Granatitler: Piroksenitlere kıyasla daha az bulunurlar ve esas olarak ksenomorfik ila poligonal granat kristallerinden oluşan masif (Şekil 3a) kayaçlar olarak görülürler (Şekil 4e, f). Bu kristaller genellikle kırıklı ve zonludur, merkezde grossüler-almandin ve kenarda grossüler-andradit bileşimine sahiptir



Şekil 4- Beleleita bölgesinin yaygın skarn dokusal desenlerinin polarizan mikroskop altında seçilmiş mikrofotoğrafları; a) Florit (Fl) damarı ve ksenomorfik aralıklı florit tarafından kesilen özşekilli prizmatik klinopiroksen (Cpx) içeren masif klinopiroksenit, b) prizmatik klinopiroksen ile ilişkili zonlu plajiyoklaz (Pl), c) ince flogopit (phl) kapanımları içeren epidotlaşmış klinopiroksen, d) zonlu kristaller (Pl) ve epidot (Ep) içeren plajiyoklazit, e) Mikro çatlaklar boyunca epidot (Ep) ve kalsit (Cal) tarafından ornatılan yuvarlak kristaller halinde ikizli granat, f) Epidot ve kalsit tarafından ornatılan zonlu granat kristali (Grt), g) klinopiroksen kalıntısı (uralitleşme) içeren özşekilli amfibol (Amp) kristalleri ile amfibolitin mikroskobik görünümü, h), amfibol (Amp) ve zoisit (Zo) tarafından ornatılan klinopiroksen kristali, i) şelit kümelenmeleri (Sch), K-feldispat (Kfs) ve kuvars (Qtz) ile ilişkili florit (Fl) damarı, j) florit (Fl) ile dolan ve K-feldispat (Kfs) ve zinwaldit (Zwd) tarafından ornatılmış plajiyoklaz (Pl), k) florit (Fl), kuvars (Qtz) ve opaklar (Op) ile birlikte K-feldispat (Rfs) ve zinwalditin (Zwd) masif birikimi, l) ince zinwaldit, opaklar (Op) ve büyük k-feldispat (Kfs) yamaları ile ilişkili özşekilli allanit kristali.

(Aissa, 1996; Aissa vd., 1998, 1999). Granatitler ayrıca santimetre kalınlığında bantlar şeklinde de bulunabilir; burada yuvarlak ve ikizlikristallere sahip ancak genellikle zonlanmış granat kristalleri, aralarına dolmuş kalsit mineralleriyle ilişkilidir (Şekiller 4e, f). Granat minerallerinin yerini alan aralıklı kalsit damarlarının oluşumu, skarnın akışkanlarla uzun süreli etkileşime girdiğini göstermektedir (Li vd., 2019). Granatitler içerisinde granata ek olarak, özşekilli klinopiroksen, amfibol ve minör K-feldispat mineralleri de oluşabilir. Epidot, mikroçatlaklar boyunca redrograd sulu granat alterasyonu sonucunda gelişir ve bu süreçte aynı zamanda araya giren florit ve sülfid mineralleri birikir. Bu granatitler çoğu W-skarn yatağında yaygın olarak gözlenen Sn ve nadir metaller açısından oldukça zengindir (Aissa, 1996; Aissa vd., 1998), bu durum (örneğin, Einaudi ve Burt, 1982; Xue vd., 2021). 3. Amfibolitler: Bunlar genellikle masif dokuya ve nispeten açık yeşil renge sahiptir (Şekil 3d). Amfibolitler, amfibol kümelenmelerinin büyük ksenomorfik tanelerden yarı özşekilli kristallere kadar değiştiği nemato-granoblastik dokuya sahiptir (Şekil 4g, h). Amfiboller ferro-pargasit ve edenit bileşimindedir (Aissa, 1996; Aissa vd., 1998, 1999). Yer yer amfibol (hornblend) klinopirokseni ornatır (uralitleşme), burada hornblend mineralleri içinde klinopiroksen kalıntıları gözlenmektedir (Şekil 4g). Epidot genellikle amfibolit zonu içindeki amfibollerin alterasyon ürünü olarak sıklıkla gözlenir.

4. Plajiyoklasitler: Genellikle yeşilimsi piroksenit bantları ile ardalanmalı olarak ince tabakalar halinde oluşurlar (Şekil 3b) ve genellikle gnayslarla dokanak zonlarında gelişirler. El örnekleri çoğunlukla ortaçtan kalsik bileşimli plajiyoklaza değişen, genellikle beyazımsı renkte, ince taneli bir kayaçı temsil eder. Plajiyoklaz genellikle prizmatik, yarı özşekilli, ikizleşmiş ve zonlu kristalleri göstermektedir (Şekil 4d). Ksenomorfik taneler olarak da oluşabilir, sıklıkla florit damarları tarafından kesilir ve akışkanlardan gelen K girişi yoluyla K-feldispat ile yer değiştirebilir (Şekil 4j).

2.2. Cevher Mineralojisi

Beleleita skarnları ile ilgili W-As cevherleşmeleri iki ana jeolojik özellik tarafından kontrol edildiği değerlendirilmektedir: (1) hidrotermal sıvı dolaşımı için imkân sağlayan faylanma ve kırılma ile ilgili yapısal özellikler ve (2) mermerlerin gözenekli doğası ve hidrotermal çözeltilerle yüksek reaktiviteleri ile ilgili litolojik özellikler. Bu nedenle bu ortamlar cevher oluşumu için elverişli olarak kabul edilirler.

Seçilen cevherli skarn örneklerinin yansıyan ışık mikroskobu altında parlak kesitler üzerinde yapılan incelemeler bir dizi ornatım sürecine işaret etmektedir. Aşağıdaki gözlemler özellikle dikkate değerdir.

Beleleita skarnında en bol bulunan sülfit minerali lollingittir. Çoğunlukla masif bir doku gösteren çatlaklı milimetre boyutlu taneler (10 mm'ye kadar) halinde bulunur (Şekil 5a). Piroksenitlerin klinopiroksen kristalleri içinde kapanım olarak büyük, izole edilmiş yarı özşekilli kristaller gözlenmektedir (Şekil 5c). Beleleita skarnlarındaki en yaygın sülfür pirotindir; kayaç boyunca saçınımlı milimetre ila santimetre boyutunda taneler gösterir (pirotit I; Şekil 5d). Pirotin ayrıca milimetre kalınlığında damarlar halinde de görülebilir (pirotit II; Şekil 5e). Pirotin I, Döngü I'in retrograd evresiyle eş zamanlıdır, pirotin II ise Döngü II'nin prograd evresinin başlangıcında oluşur.

Şelit, genellikle kayaç içinde saçınımlı olarak izole ksenomorfik taneler şeklinde gözlenir (Şekil 5c). Ayrıca milimetre boyutunda agregalar halinde de görülür. Arsenopirit, hem pirotin hem de lollingitin yerini alarak gelişir, burada kristallerin kenarlarında ornatır ve aşındırılır (Şekil 5a, d). Wolframit, genellikle şelit kümelenmelerinin yerini alan nadir bir ikincil mineraldir. Büyük milimetre boyutlu kristaller olarak ortaya çıkar (Şekil 5c). Kalkopirit, pirotin I ve pirotin II'nin yerini alarak gelişir; bu ornatma süreci genellikle pirotin tanelerinin dış kısımlarında gerçekleşir (Şekil 5d). Pirit, diğer sülfürlü minerallere kıyasla nadir bir mineraldir; kayaç içinde saçınımlı yarı özşekilli taneler halinde bulunur veya boşlukları dolduran bir mineral olarak ortaya çıkar (Şekil 5f).

Nabit bizmut ve bizmutinit yaygın olarak birbirleriyle ilişkilidir; bizmutinit kısmen veya tamamen nabit bizmuta dönüşebilir (Şekil 5b). Florit çeşitli kalınlıklarda (2 cm'ye kadar) damarlar halinde gözlenir. Florit kristali granatlar, piroksenler ve plajiyoklazlar gibi birincil mineralleri ornatır. Florit, piroksenit mineralleri içinde interstisyel olarak da oluşabilir (Şekil 5b). Kübanit genellikle pirit ve pirotin ile ilişkilidir; nadirdir ve ince taneli kümeler (0,5 mm'den az) gösterir.

2.3. Skarn ve Cevher Oluşumu

Petrografik gözlemler ve mineral dokuları, skarn oluşumu ve ilişkili W-As cevherleşmesinde doğrudan etkili olan iki hidrotermal aktivite döngüsünü (Döngü I ve II) ortaya koymaktadır. Her döngü iki prograd ve retrograd skarn aşamasını göstermektedir.

Döngü'l'inprogradskarnaşaması, mermerler veana gnayslar arasındaki dokankta zonlu skarnların oluşumu ile karakterizedir. Mermer mineralojisi, piroksenit fasiyesini oluşturan klinopiroksenlerle (ferrosalithedenbergit; Aissa, 1997) ve granatitleri oluşturan grossüler andradit granatlar tarafından ornatılmıştır



Şekil 5- Beleleita'nın şelit skarn cevherinin başlıca dokusal desenlerini gösteren seçilmiş mikrofotoğraflar; a) lollingitin (Lo) (sarımsı renk) arsenopirit (Apy) (beyaz renk) tarafından ornatılması, b) krem rengi bizmutun (Bi) izole, özşekilli arsenopirit (Apy) kristalleri ile ilişkili ortaç gri bizmutinit tarafından ornatılması, c) şelitin (sch) (koyu gri) büyük volframit (Wlf) (kahverengimsi gri) yamalarını ornatması, d) arsenopirit (Apy) ve kalkopirit (Ccp) tarafından ornatılan masif pirotin I (Po), e) pirotin II'nin (Po) interstisyel ve milimetrik damarları, f) saçınımlı pirit (Py), kübanit (Cb) kremsi ve şelit (Sch) taneleri.

ve yüksek piroksen/granat oranları görülmektedir. İki mika-gnays parajenezi, plajiyoklazitleri oluşturan An60-plajiyoklaz tarafından ornatılmıştır. Gerileyici skarn aşaması, klinopiroksen, epidot ve kalsit yerine kalsiyum amfibol ve zeosit gelişimi ile belirginleşir, ayrıca granat yerine sülfür mineralleri (pirit, pirotin, kalkopirit ve kübanit) birikir.

Döngü II mineral parajenezi esas olarak Döngü I'in plajiyoklazitleri ile iki mikalı gnayslar arasındaki dokanaktaki kırık zonlarında gözlenir. Bu döngünün prograd asamasında plajiyoklazı ornatan K-feldispat oluşumuna ile florit ve Mo içermeyen şelitleri parajenezde gözlenir. Prograd aşama, sülfür bakımından zengin lollingit (Fe_{0 00}As_{1 88}S0.12; Aissa, 1996), allanit ve Li-F bakımından zengin mikaların (zinnwaldit serisi) ortaya çıkması ve ardından selitin volframit ve lollingitin As bakımından zengin arsenopirit (%35,5 As) tarafından ornatılmasıyla baslar. Nabit bizmut ve bizmutinit de bu asamaya aittir. Retrograd aşama, plajiyoklazı ornatan kuvars damarları veya masif kuvars ornatımları şeklinde gözlenen şiddetli silisleşme süreci ile işaretlenir.

Döngü II özellikleri, veni olusan minerallerin Li-F zenginleşmesi gibi, 'greyzenleşmiş skarnlar'a (Kwak, 1987) özgü olanlarla karşılaştırılabilir ve Newberry (1998) tarafından tanımlanan ara 'W-F skarnlar' ile benzer özellikler gösterir. Lollingitarsenopirit için denge sıcaklığı, Kretschmar ve Scott (1976) yöntemi kullanılarak 450°C ± 30°C olarak belirlenmistir. Döngü II Li bakımından zengin mika örnekleri üzerinde vapılan 39Ar/40Ar vas tavini, 16.9 ± 0.4 milyon yıl yasını vermiştir ve bu tahmin Geç Burdigalian dönemine denk gelmektedir. Bu dönem, kuzevdoğudaki Cezavir'deki carpısma sonrası magmatik olaylarının $(17.02 \pm 0.06 \text{ ile } 12.91)$ \pm 0.31 milyon yıl arasında; Abbassene vd., 2016, 2019) aralığına düsmektedir; bu da Beleleita W-As cevherlesmesinin, genisleme tektonik olaylarının sona ermesinden hemen sonra gerçekleştiğini göstermektedir. Petrografik ve metalografik sonuçlar, Sekil 6'da gösterildiği gibi, skarnların ve iliskili W-As cevherleşmesinin parajenetik sırasının belirlenmesini sağlar.

	Döngü I Klasik Zonlu Skarn			Döngü II Sekant greyzenleşmiş ska	
Mineraller	Prograd	Retrograd		Prograd	Retrograd
Klinopiroksen Granat Plajiyoklaz Amfibol Sfen Pirotin Kalkopirit Kübinit Florit Şelit Lollingit Zinwaldit K-feldispat Allanit Kuvars Wolframite Arsenopirit Bizmut Bizmutnit Epidot (Klinozoisit) Kalsit Pirit			Kırılma, vug ve mikrokırıklar		

Şekil 6- Beleleita'nın skarn ve cevherleşmenin evrimini gösteren mineral topluluklarının parajenezi.

3. Materyal ve Yöntemler

Sıvı kapanım verileri Aissa (1996), Aissa vd. (1998) ile Marignac vd. (2016) çalışmalarından alınmıştır. Mikrotermometrik ölçümler, prograd aşamasındaki florit ve şelitlerdeki (10 ve 100 µm boyutlarında) birincil sıvı kapanımlar ile retrograd aşamadaki kuvars üzerinde yapılmıştır: Her iki ölçüm de Döngü II'den, yani ana mineralizasyon döngüsünden alınmıştır.

Duraylı izotop analizleri İskoç Üniversiteleri Çevre Araştırma Merkezi (SUERC), Doğu Kilbride, Glasgow'da gerceklestirilmistir. S-izotop analizleri için on iki sülfit seperasyonu hazırlanmıştır: Bunlardan beş numune Beleleita cevherli skarnlarından ve yedi numune de Edough metamorfik kompleksinin farklı litolojilerinden (cesitli mermer mostralarından altı adet ve Cap de Garde reaksiyon skarnlarından bir adet) alınmıştır. Toplam on üç numune, O-izotop analizleri için seçilmiş ve hazırlanmıştır: Bunlar skarnın hem Döngü I hem de Döngü II bilesimlerinden 11 silikat mineral seperasyonu (pirotin, granat ve kuvars), skarnlardan bir tüm kayaç örneği ve Edough temelinden bir kuvarsit örneğidir. Ayrıca, O- ve C-izotopik kompozisvonlar icin secilen iki kalsit minerali (bir tanesi skarndan ve bir tanesi ana mermerlerden) bulunmaktadır.

Sülfür izotop analizleri için, sülfür numuneleri vakum koşulları altında SO₂ gazını açığa çıkarmak amacıyla 1075°C'de fazla miktarda Cu₂O ile yakılmıştır. Açığa çıkan SO₂ gazı bir VG Isotech SIRA II kütle spektrometresinde analiz edilmiş ve gerçek $\#^{34}$ S üretmek için ham $\#^{66}$ SO₂ değerlerine standart düzeltmeler uygulanmıştır. Uluslararası NBS-123, IAEA-S-3 ve SUERC standardı CP-1 standartları kullanılmıştır. Tam tekrar analizlerine dayanan sonuçların tekrar üretilebilirliği \pm 0,3 ‰ (1 σ) olarak belirlenmiştir.

Silikat ve tüm kayaç örneklerinde oksijen izotop analizleri için fazla miktarda CIF3 ile lazer florlama kullanılmıştır. Açığa çıkan O₂, Clayton ve Mayeda (1963) ve Borthwick ve Harmon (1982) tarafından tarif edildiği gibi sıcak grafit ile reaksiyona sokularak CO_2 'ye dönüştürülmüş ve ardından VG PRISM III spektrometresi kullanılarak çevrimiçi olarak analiz edilmiştir. Tekrarlanabilirlik, dahili laboratuvar standardı SES 1'in ($\delta^{18}O = \% + 9,6$) tekrarlanan analizlerine dayanarak \pm 0,3 ‰'den (1 σ) daha iyi olmuştur.

Kalsit numunelerinin C- ve O-izotop analizleri, uluslararası standart IAEA-CO-8 (kalsit) ve dahili standart MAB2C kullanılarak otomatik sürekli akışlı VG Prism Series II İzotop Oranı Kütle Spektrometresinde gerçekleştirilmiştir. Raporlanan analizlerin her biri dört değerin ortalamasıdır.

Duraylı izotop verileri, numune konumu ile birlikte Çizelge 2, 3 ve 4'te verilmiştir. S-izotop sonuçları Viyana Canon Diablo Troilitine (V-CDT) göre mil (‰) sapmalar olarak 'delta' (δ) gösteriminde, O-izotop verileri Viyana Standart Ortalama Okyanus Suyuna (V-SMOW) göre mil (‰) sapmalar olarak rapor edilmiştir ve karbon izotop oranları Viyana Pee Dee Belemnitine (V-PDB) göre kalibre edilmiştir.

4. Sonuçlar

4.1. Sıvı Kapanımları

Oda sıcaklığında (~ 25°C) gözlemlenen sıvı fazlarına dayanarak, tip I, tip II ve tip III (Cizelge 1) olmak üzere üç tip sıvı kapanımını (SK) tanımlanmıştır. Bu SK tipleri, Döngü II'nin florit, selit ve kuvarsında, konak minerallerinde bir arada bulunmaktadır. Tip I SK'lar sıvı halde homojenleşen iki fazlı sıvı bakımından zengin (L) yapıdadır. Tip II SK'lar buhar halinde homojenlesen ve coğunlukla karbonik buhardan (CO₂) oluşan iki fazlı buhar bakımından zengin (V) yapıdadır. Tip III SK'lar sıvı, buhar ve katı (kız çocuğu mineraller; L+V+S) fazlardan oluşan çok fazlı kapanımlardır. Tip III SK'lar sıvıdır ve klatrat erimesi ve kız çocuğu minerallerin sıvı halde homojenleşmesi yoluyla uçucu bir bileşene sahiptir. Kız çocuğu mineraller genellikle halit ve silvini içermektedir.

Yığın homojenleştirme sıcaklıkları (Th) neredeyse analiz edilen tüm mineral fazları için karşılaştırılabilir düzeydedir (Şekil 7). Kuvars için SK sıcaklıkları 300°C-540°C arasında, şelit için 320°C-430°C arasında ve florit için 360°C-540°C arasında değişmektedir. Tuzluluk değerleri de üç mineralin SK'ları için karşılaştırılabilirdir. Ağırlıkça %15 ila 46 NaCl arasında değişmektedir. En yüksek tuzluluk oranı (ağırlıkça %46 NaCl'ye kadar) hem yavru mineral içeren SK'larda (tip III) hem de tip II'nin uçucu içeren SK'larında kaydedilmiştir. Öte yandan, Döngü II'nin retrograd evresinden kuvars içinde bulunan tip I SK'larda (sıvı içeren SK'lar) daha düşük tuzluluk oranı (<ağırlıkça %10 NaCl) gözlenmiştir.

İlk erime sıcaklıkları genellikle çok düşüktür. Ölçülen ötektik sıcaklıklar (Te) -25°C ila -48°C arasında değişmektedir. Donma/ısıtma işlemleri sırasında, CO₂'nin erimesi -69,0°C ile -57,0°C arasında değişen çok düşük sıcaklıklarda gerçekleşir (Çizelge 1) ve bu da metan gazının (CH₄; Soloviev ve Kryazhev, 2018) varlığına işaret etmektedir. Aissa (1996) tarafından gerçekleştirilen Raman spektrometresi hem CH₄ hem de N₂'nin varlığını ortaya koymuştur. Ca/Na oranları 0,2 ile 0,9 arasında değişmektedir. Halit ve silvinin çözünme sıcaklıkları kullanılarak, H₂O-NaCl-KCl sisteminde Sterner vd. (1988) yöntemine göre belirlenen K/Na oranı, 1'den yüksek (1,7'ye kadar) değerler verir.

4.2. Duraylı İzotoplar

Skarn sülfürlerin δ^{34} S değerleri neredeyse homojendir ve ‰-0,34 ile ‰+1,8 arasında dar bir değişim aralığı sunar; Döngü II parajenezinden bir lollingit numunesi ‰+5,19 gibi nispeten yüksek bir δ^{34} S değeri göstermektedir. Öte yandan, Edough kompleksinin metasedimanter kayaçlarından özellikle Beleleita, Boumaiza, Bouhamra, Cap de Garde mermerlerinden ve Cap de Garde reaksiyon skarnlarından alınan sülfitlerin sülfür izotopik bileşimi δ^{34} S bakımından tüketilmiştir ve negatif δ^{34} S değerler sergilemektedir. Bunlar ‰-17,4 ile ‰ -7,3 arasında geniş bir varyasyon aralığını kapsamaktadır (Çizelge 2).

Çizelge 1- Beleleita W-As skarn cevherleşmesinin florit, şelit ve kuvars minerallerinden elde edilen mikrotermometrik verileri. L >V: Sıvı fazda homojenleşen, sıvı baskın sıvı kapanımı; $VCO_2 > L$: Buhar fazında homojenleşen, buhar fazın (çoğunlukla CO_2) olduğu sıvı kapanım; L > +V+S: Sıvı fazda homojenleşen, bir katı faz içeren, sıvı baskın sıvı kapanım $L > + VCO_2+S$: Sıvı halde homojenleşen, bir katı faz içeren, sıvı baskın olduğu sıvı kapanımı; V > + L+S: Buhar fazda homojenleşen, bir katı faz içeren, buhar baskın sıvı kapanımı; V > + L+S: Buhar fazda homojenleşen, bir katı faz içeren, buhar baskın sıvı kapanımı; V > + L+S: Buhar fazda homojenleşen, bir katı faz içeren, buhar baskın sıvı kapanımı; V > + L+S: Buhar fazda homojenleşen, bir katı faz içeren, buhar baskın sıvı kapanımı; V > + L+S: Buhar fazda homojenleşen, bir katı faz içeren, buhar baskın sıvı kapanımı; V > + L+S: Buhar fazda homojenleşen, bir katı faz içeren, buhar baskın sıvı kapanımı.

Tip		Tm-CO ₂ (°C)	Te (°C)	Tm-buz (°C)	Tm-klatrat (°C)	Tm-halit (°C)	Th (°C)	Tuzluluk oranı (Ag.% NaCl)
Kuvars								
Tip I	L>V	-	-68/-31	-19/-25	-		317/550	9,2 - 16,04
Tip II	$V_{CO2} > L$	-57/-62	-25/-49	-6/-9	2/9		309/535	1,3 - 10,5
Tip III	L > +V+S	-	-68/-57	-40/-18	-	158/311	302/543	28 - 35
	$L>+V_{CO2}+S$	-67,5	-39	-18	-4,2/-2,1		372/415	-
	V>+L+S	-69/-76	-42/-48	-	-		386/532	-
Florit								
Tip II	$V_{CO2} > L$	-57/-59	-22	-1	9		372/502	0,42
Tip III	L > +V+S	-	-53/-26	-42/-18	5,6		419/427	-
	$L > + V_{CO2} + S$	-60	-25	-18		404	423	-
	V>+L+S	-59/-58	-37/-24	-26/-8	-8/15	154/287	369/526	29,84 -4 6,42
Şelit								
Tip I	L>V	-	-21/-38	-16/-5	-		334/378	6,43 - 12,87
Tip II	$V_{CO2} > L$	-65/-57	-44		5/9		310/397	-
Tip III	L > +V+S	-	-25/-43	-7/-30	-	112/198	329/416	28,4 - 31,80
	$L>+V_{CO2}+S$	-	-43	-	-	279	371/376	36,48
	V>+L+S	-68/-57	-46/-34	-26/-16	1/3		402/423	-
Kuvars	içindeki uçucu fa	azın bileşimi						
	Tip I	ZCO ₂	ZCH_4	ZN ₂				
	Tip II	57,1	24,8	18,1				
	Tip III	49,9	36,5	21,6				
	Tip III	50,0	50,0	0,0				

Döngü II'nin prograd skarnından granatların ve klinopiroksenlerin oksijen izotopik bileşimi % + 8,4 ile +9,9 arasında dar bir değer aralığı göstermektedir. Retrograd skarnlardan elde edilen iki kuvars mineralinin δ^{18} O değerleri benzer sonuçlar vermektedir (%+9,6 ve %+9,9). Öte yandan, skarndan alınan tüm kaya örneği nispeten daha düşük bir δ^{18} O değeri sergilemektedir (%+6,5; Çizelge 3). Retrograd skarndan gelen gang kalsitinin δ^{13} C ve δ^{18} O değerleri sırasıyla ‰-6,0 ve ‰+15,9'dir. Bununla birlikte, ana mermerden gelen kalsitin değerleri sırasıyla ‰ -4,2 ve ‰+25,7 gibi açıkça daha yüksek bir değer göstermektedir (Çizelge 4).

Numune No	Mineral	δ ³⁴ S _{V-CDT} (‰)	Yorum
BEL1-GAL10	Pirit	+1,7	
BEL2-GAL10	Pirit	+1,8	
04 SK IIc	Pirit	+0,04	Cevherli skarn (Beleleita)
04 SK IIb	Kalkopirit	-0,34	
04 SK Ia	S-lollingit	+5,19	
04 CIP 01	Pirotin	-14,85	Mermer (Beleleita)
03 BHR 2	Kalkopirit	-7,36	Mermer (Bouhamra, Edough)
03 BHR 1	Kalkopirit	-9,04	Mermer (Bouhamra, Edough)
04 SK-CG	Pirit	-7,44	Reaksiyon skarn (Cap de Garde Edough)
01 MCG1	Pirit	-9,9	Mermer (Cap de Garde, Edough)
01MCG2	Pirit	-17,4	Mermer (Cap de Garde, Edough)
BMZ29-64	Pirit	-8,1	Mermer (Boumaiza, Edough)

Çizelge 2- Beleleita şelit skarnından sülfürlerin kükürt izotopik bileşimi.

Çizelge 3- Beleleita şelit skarnından elde edilen silikatların oksijen izotopik bileşimi.

Numune No	Mineral	δ ¹⁸ O _{V-SMOW} (‰)	Yorum		
ST2	Klinopiroksen	+9,9			
ST2	Klinopiroksen+9,7Klinopiroksen+9,3Klinopiroksen+8,6				
TR1					
ST12					
ST13	Klinopiroksen	+9,4			
04 SK Ib	Klinopiroksen	+8,5			
TR1	Granat	+9,2	Beleletta skarn		
ST12	Granat	+8,4			
ST13	Granat	+9,5			
ST14	Kuvars	+9,9			
TR1	Kuvars	+9,6			
04 SK IIa	Tümkaya	+6,5			
Kuvarsit	Edough anakayası	+12,4	Edough temel		

Çizelge 4- Beleleita şelit skarnından karbonatların karbon ve oksijen izotopik bileşimi.

Numune No	δ ¹³ C _{V-PDB} (‰)	δ ¹⁸ O _{V-SMOW} (‰)	
TR1	-6,9	+15,9	Skarn kalsit
BL-ca	-4,2	+25,7	Mermer (Beleleita)

5. Çıkarımlar ve Tartışma

5.1. Sıvı Kapanımları

Aissa vd. (1995, 1999, 2001) ile Marignac vd. (2016), sıvı kapanım çalışmalarında, Beleleita'daki cevher oluşturan akışkanların, üç SK türü de dahil olmak üzere karmaşık karışım ve kaynama süreçlerinden geçen en az dört hidrotermal uç üye içerdiğine dikkat çekmiştir. Audétat (2019) tarafından da belirtildiği gibi, SK'ların çeşitli çoklu karışmaz fazlarının bir arada bulunması, kaynama süreci için belirgin bir göstergesidir.

(L+V)1 uç üyesi, yüksek tuzluluk (ağırlıkça %20 NaCl - ağırlıkça %25 NaCl) ve yüksek K/Na (~1,7) ve Ca/Na (0,2 ila 0,7) oranlarına sahip SK'lar ile temsil edilmektedir. (L+V)2 nispeten düşük tuzluluktaki (<ağırlıkça %15 NaCl) SK'larla ilgilidir. (L+V)1 ve (L+V)2 uç üyeleri, sırasıyla karbon bakımından zengin sıvı ve CH₄- ve N₂ taşıyan akışkanlarla karışarak geri kalan iki /uç üyeyi oluşturmuştur.

Bodnar vd. (1985) tarafından geliştirilen H₂O-NaCl sistemini kullanarak, Th'nın 350°C ila 550°C aralığına, karşılık gelen basınçların 200-700 bar arasında değistiği belirlenmiştir. Aissa (1997) ve Marignac vd. (2016), termobarometrik (P-T) koşulları açığa çıkarmak için lollingitin arsenopirite dönüşümü ve sıvı kapanım verilerine gibi bir dizi yaklasım kombinasyonu kullanmıştır. Örneğin, Döngü II'nin retrograd asaması icin, sıvı ağırlıklı (Tip I) ve buhar ağırlıklı (Tip II) SK'lar için oluşturulan izokorların (Sekil 8) hapsolma sıcaklıkları sırasıyla 370°C-420°C ve 420°C-450°C'dir. Tahmini basınc aralığı 350-650 bar arasındadır. Bu sonuçlar, lollingit ve arsenopirit reaksiyon çiftinden elde edilenlerle tutarlıdır. Tahmini homojenleşeme sıcaklıkları özellikle çoğu W-skarn vatağı ile benzerdir (400°C-600°C arasında: örneğin. Singoyi ve Zaw, 2001; Orhan, 2017; Şekil 7 ve 8).

Orta ila yüksek tuzluluklar, ayrıca yüksek K/Na (~1,7) ve Ca/Na oranları magmatik bir kökene



Şekil 7- Beleleita W-As skarnının kuvars, florit ve şelit minerallerindeki sıvı kapanımlarının homojenleşme sıcaklıklarının dağılımını gösteren histogramlar.



Şekil 8- Beleleita skarn oluşumunun termo-barometrik (P-T) tahmini (Marignac vd., 2016). Lo = Lollingit; Apy = Arsenopirit.

işaret etmektedir (örneğin, Horn ve Wickman, 1973; Singoyi ve Zaw, 2001; Meinert vd., 2003; Orhan, 2017; Caldevilla vd., 2023). Döngü II skarnlarını karakterize eden W, Li, F ve As girdilerinin de bu magmatik sıvıdan kaynaklanmış olması muhtemeldir ve bu durum Döngü II'nin prograd aşaması sırasında lityum ve flor içeren minerallerin birikimiyle de desteklenmektedir.

İlk erime sıcaklıkları genellikle çok düşüktür ve büyük olasılıkla magmadan kaynaklandığı düşünülen yüksek tuzlu sıvı ile dengelenmiş Na- ve K-klorürler ve iki değerli katyonlar (Ca, Fe) içeren karmaşık bir sisteme işaret eder. Roedder (1984)'e göre, tuz ağırlıklı SK'ların Te değerleri NaCl, Te = -21,2°C, CaCl₂, Te = -33,6°C ve MgCl, Te = -33,6°C'dir.

Beleleita W-As skarnında kaydedilen çok çeşitli tuzluluk değerleri ve homojenleşme sıcaklıkları, skarnla ilişkili birçok mineralizasyon için magmatik ve hidrotermal sistemlerde de gözlenmektedir (örneğin, Baker ve Lang, 2003; Li vd., 2019) ve kökensel olarak karmaşık bir cevherleşme sürecinin sonucu olabilir. Düşük tuzluluktaki sıvıların karışımı, tuzlulukların orta aralık değerlerine düşmesine neden olur (çalışmadaki düşük tuzluluğa sahip SK'lar için durum böyledir). Kaynama, skarn döneminin sonunda selit çökelmesinin yanı sıra uçucu bakımından zengin SK'lar ile katı bakımından zengin SK'ların bir arada bulunmasıyla desteklenmektedir. Birçok benzer çalışma (örneğin, Li vd., 2016, 2019; Zhang vd., 2022a, b), kaynama ve neden olan faz ayrılmasının metasomatizma sırasında şelit çökelmesinin önemli bir mekanizması olduğunu ortaya koymuştur.

Yüksek CH₄, N₂ ve CO₂ içeriklerine sahip uçucular bakımından zengin akışkanların yerel (metamorfik) kayaç kökenli olması muhtemeldir. Cevher mineralleri arasında bizmutun bulunması, bizmutun genellikle tortul kökenli olduğundan, kimyasal element çözünmesi yoluyla yerel kayanın katkısını destekleyebilir (Jiang vd., 2018). CO₂'nin yanı sıra CH4 ve N2'nin bolluğu, daha sonra W-Sn cevherleşmesi oluşturan sıvıların redoks durumunun bir göstergesidir (Gibert vd., 1992). Bu durum, Beleleita skarn mineral topluluklarının indirgenmiş karakteriyle de desteklenmektedir; örneğin hem erken hem de geç skarn parajenezi sırasında pirotin oluşumu, skarnifikasyon ve cevher birikiminin metasomatizmanın başından sonuna kadar indirgen kosullar altında gerceklestiğini göstermektedir. Bununla birlikte, cevher topluluklarında molibdenit eksikliği gözlemlenmiştir.

5.2. Duraylı İzotoplar

5.2.1. Sülfür İzotopları

Beleleita'daki ana skarn sülfit cevherleşmesindeki (Döngü II'deki pirit ve kalkopirit; bkz. Şekil 9a) nispeten dar δ^{34} S değerleri aralığı (‰ -0,3 ila +1,8) tek bir sülfür kaynak bölgesini yansıtmaktadır. Bu değerler, Labidi vd. (2014)'nin MORB tipi manto değerlerine (‰-1,57 ve ‰+0,6) yakındır ve birçok manto kökenli sülfüre benzerlik göstermektedir (‰ 0 ± 3; örneğin, Kyser vd., 1986; Ohmoto, 1986; Hoefs, 2009; Wei vd., 2019; Şekil 8a). Bununla birlikte, MORB tipi manto değerlerinde negatif değer hakimken (ortalama δ^{34} S değerleri = ‰-0,64 ± 0,40 Labidi vd., 2014), Beleleita skarn sülfitlerinin δ^{34} S değerinde pozitif değer hakimdir (Cizelge 1), ‰+5.2 δ^{34} S değeri veren tek bir sülfür bakımından zengin lollingit örneği vardır. Pozitif δ^{34} S değerine doğru kayma, ³⁴S ile zenginlesmis kükürdün muhtemelen dış bir kaynaktan eklendiği anlamını taşıyabilir. Edough mermerlerinden alınan sülfit örnekleri ister Beleleita'da ister metamorfik kompleksin baska bir yerinde olsun, sülfit fazları ne olursa olsun (pirotin, kalkopirit veya pirit; Laouar vd., 2002) ‰-7,4 ila -17,4 arasında yüksek negatif δ^{34} S değer vermistir. Bu değerler büyük olasılıkla yerel metasedimenter sülfürünün S-izotopik bilesimini vansıtmaktadır. Dolayısıyla, Beleleita skarn sülfürünün pozitif δ^{34} S değeri metamorfik yan kayaçlarından kaynaklanamaz; bunun yerine, Miyosen döneminin deniz suvu sülfatları (δ³⁴S değerleri ‰+21 ile +23 arasında; örneğin Paytan vd., 1998; Present vd., 2020; Sekil 9c) en olası kirletici kaynaktır. Bu durum, Aissa vd., (1995) tarafından Edough kompleksinin magmatik ilişkili cevher yatakları üzerinde yürütülen sıvı kapanım çalışmaları ile desteklenmektedir; burada cevher oluşturan sıvıların sıcak (200°C ila 500°C) magmatik doğası, incelenen sıvı kapanımlarının bir bileşeni olarak deniz suyunun oluşumunu yansıtmaktadır. Ayrıca, Edough ve Cap de Fer Miyosen magmatik kayaçlarında gözlemlenen S-izotopik veriler, δ^{34} S değerlerinin ‰-3,6 ile +9,1 arasında değiştiğini (Sekil 9c) ve ilgili cevherleşmenin de ‰-3,0 ile +5,1 arasında değiştiğini göstermektedir; bu değerler Laouar vd. (2002, 2005) tarafından manto kökenli sülfür kavnaklar olarak yorumlanmıştır. Magmatik sıvıların deniz suyuyla etkilesimi, manto S-izotopik imzasını pozitif değerlere kaydırmış olabilir (Laouar vd., 2002).

5.2.2. Oksijen İzotopları

Beleleita skarnlarından elde edilen granat, klinopiroksen ve kuvars minerallerinin δ^{18} O değerleri ‰+8,4 ila +9,9 aralığındadır (Şekil 9b). Bu değerler, Edough metamorfik kompleksinin kuvarsit örneğinden (δ^{18} O değeri = +12,4‰) elde edilenlerden ve Laouar vd. (2002; Şekil 9d) tarafından bildirilen masifin metamorfik gnays ve mikaşistlerinin (δ^{18} O ‰ +9,3 ila +12,7arasında değişmektedir) oksijen izotopik bileşiminden açıkça daha düşüktür. Bununla birlikte, Miyosen I-tipi magmatik kayaçların (diyoritler, mikrogranitler ve rivolitler) ‰ +6,2 ila +6,9 (Laouar vd., 2002) δ^{18} O değerleri ile Edough masifinin reaksiyon skarnları ve mikasistleri (‰+10,3 ila +12,7) aralığında ver almaktadır. Elde edilen δ^{18} O değerlerinin manto peridotitleri ve okvanus ortası sırtlarından gelen taze bazaltların değerlerine yakın olduğu göz önüne alındığında (δ^{18} O değeri ‰5 ila 6 arasında değismektedir) Laouar vd. (2002) Edough, masifinin I tipi granitovidlerinin oksijen izotop verilerini, S-izotopik bilesimlerine benzer sekilde manto baskın bir imzayı yansıttığını yorumlamıştır (örneğin, Mattey vd., 1994; Xu vd., 2021). Bu magmatik olaydan kaynaklanan sıvıların Beleleita'nın metamorfik mermerler ile etkileşimi, δ^{18} O değeri değiştikçe her bir rezervuarın oksijen izotopik bileşimini diğerinin değerlerine doğru yönlendirecektir, bu durum hidrotermal sistemin sıcaklığına ve su-kayaç oranına bağlıdır (Taylor vd., 1997). Bu nedenle, gözlemlenen δ^{18} O değeri göz önüne alındığında, skarnlaşma süreci büyük olasılıkla Miyosen magmatik olayından türeyen sıvının Beleleita mermerleri ile etkileşimi sonucu oluşmuştur. Skarn tüm kayaç örneğinin oksijen izotopik bileşimi ‰+6,5 değerini vermiştir. Bu düşük değer, hidrotermal alterasyon sırasında yüzey suvunun dahil olmasına bağlanabilir çünkü yüzey suyu (büyük olasılıkla sıvı kapanım çalışmalarında belirtilen Miyosen deniz suyu) genellikle negatif değerler sergiler (ortalama $\delta^{18}O =$ %-2,9 ± 0,4; Prasanna vd., 2021). Aynı zamanda, prograd evredeki granat ve piroksenin (Döngü I; ‰+8,4 ila +9,9) ve retrograd evredeki kuvarsın (Döngü II; ‰ +9,9) oksijen izotopik bileşimindeki benzerlik, oksijen izotopik imzasının tek bir kaynaktan miras alındığının bir göstergesidir. Bu durum, sıvının uzun bir süre boyunca karbonat protolit ile sürekli reaksiyona girerek tüm skarnın oluşmasını sağladığı gerçeğine sağlam bir destek sağlamaktadır. Cevherli skarnın gang kalsitinin (‰+15) mermer karbonatlarına (δ_{18} O = ‰+25,7) göre düşük δ^{18} O değeri, oksijenin farklı kaynak bölgelerine, birincisi için hidrotermal bir kökene ve ikincisi için tortul bir imzaya işaret etmektedir.

5.2.3. Karbon İzotopları

Mermer kalsitinin δ^{13} C değeri ‰-4,2 olarak verilmiştir; bu değer, denizsel inorganik karbonun değerine (δ^{13} C = -3 ile ‰+3; Bowman, 1998; Hoefs, 2009; Cai vd., 2023) vakındır. Ancak, bu karbonat kavaclarının divajenezinde denizsel organik karbon ile küçük bir miktar karışmanın neden olduğu hafif bir negatif kayma gözlemlenebilir. Öte yandan, gang kalsiti, mermer kalsitine kıyasla 13C açısından fakirdir ve $\delta^{13}C =$ %-6.9 değerini gösterir. Bu fakirlik, va organik ¹³C acısından fakir karbonun (δ¹³C değerleri ‰-20 ile ‰-30: örneğin, Yeh ve Epstein, 1981; Schoell, 1984; Berger ve Vincent, 1986; Oehlert ve Swart, 2014) cevherli sıvılara girisiyle ya da kalsit karbonunun doğrudan derin magmatik bir kaynaktan (örneğin, manto kökenli karbon (δ₁,C değerleri ‰-5 ile -10: Ohmoto ve Goldhaber, 1997) gelmesiyle açıklanabilir. SK ve kararlı S- ve O-izotop çalışmaları sonuclarına göre, Beleleita ve Edough kütlelerinde cevherli sıvıların büyük bir kısmı Tersiyer magmatik hidrotermal olaylardan türemiştir (Laouar vd., 2002). Dolayısıyla, cevherli skarnın gang kalsitinin karbon izotopik kompozisyonu, gözlemlenen ‰ -6,9 negatif δ^{13} C değerini veren benzer bir magmatik kaynaktan türemiş olabilir.

6. Metasomatik ve Cevher Oluşturan Sıvının Kökeni

Pek çok jeolojik çalışma, şelit skarnlarının büyük bir kısmının magmatik kökenli sıvılar ile karbonat kayaçları arasındaki etkileşim yoluyla oluştuğunu göstermiştir (örneğin, Meinert, 1992; Chowdhury ve Lentz, 2011; Huang vd., 2022). Mineral fazlari, özellikle selit ve granat, metal içeriklerini magmatik kökenli sıvılardan alır (Giuliani vd., 1987; Huang vd., 2022). Beleleita skarnının dokusal ilişkileri, en son mineral bileşimlerinin büyük ölçüde önceki bileşimlerin yaygın ve kapsamlı ornatma yoluyla, daha az ölçüde ise sürekli metasomatik dalgalarınn göstergesi olan boşluk dolgusu cevherlerle geliştiğini göstermektedir; bu durum dünya çapındaki birçok skarnla benzerlik göstermektedir (örneğin, Meinert, 1992; Kwak, 1994; Meinert vd., 2005; Wang vd., 2023). SK calısmalar, selit cevheri cökelmesi icin magmatik ve metamorfik kökenli sıvıların karışım süreçlerini önermektedir (Aissa vd., 1995, 1998, 1999; Marignac vd., 2016). Ayrıca, Beleleita şelit skarnının iki döngülü gelisimi, karmasık ve uzun süreli bir metasomatik süreci işaret etmektedir. Hedenbergit ve grossülerin baskınlığı, pirotinint bolluğu ve (Mo içermeyen) şelitin birikimi, cevher olusturan sıvının indirgen karakterini göstermektedir (Miranda vd., 2022). Dahası, SK verileri, Döngü' II'deki mineralizasyonlarda yüksek tuzlulukta ve ucucular acısından zengin sıvıların (> %30 NaCl) rol ovnadığını ve magmatik kökenli sıvılarla dengelenmis H₂O-NaCl-KCl sistemine ait olduğunu göstermektedir. Öte yandan, birkaç düşük tuzlulukta SK türü ve CH., N₂ ve CO₂ varlığı, metamorfik sıvıların katkısını yansıtmaktadır. Ancak, skarn minerallerinde (şelit, florit ve kuvars) kaydedilen yüksek homojenleşme sıcaklıkları (350 ile 550°C arasında değisen) hem düşük hem de yüksek tuzlulukta SK türleri için yüksek sıcaklıkta bir cevher oluşturan sıvı kaynağını işaret etmektedir. Bu, magmatik kökenli kavnakların baskın olduğunu ve küçük bir metamorfik kaynak katkısının bulunduğunu destekler.

Skarn parajenetik minerallerinin δ^{18} O imzasının homojen olması (‰+8,4 ile +9,9 arasındaki) skarn oluşturan sıvının metamorfik değil, magmatik kaynaklı olduğunu göstermektedir;çünkü metamorfik kökenli sıvıların δ^{18} O değerleri daha yüksektir (> ‰+12). Ayrıca, Tornos vd. (2008), skarn silikatlarının δ^{18} O imzasının, baskın olarak gelen sıvıdan kaynaklandığı ve protolitten gelen oksijen oranının ihmal edilebilir olduğunu göstermiştir. Beleleita skarınının δ^{18} O verileri, Edough kompleksi çevresindeki Miyosen I-tipi granitoyidlerin δ^{18} O değerlerinin aralığıyla örtüşmektedir (Laouar vd., 2002) ve İspanya'daki bölgesel Los Santos şelit skarınını δ^{18} O değerleriyle benzerdir (Şekil 9d).

Skarn sülfürlerinin sülfür izotopik bileşimleri yaklaşık ‰0 değeri vermekte olup, skarn cevherlerinin oluşumunda magmatik sülfürlerin baskın olduğunu doğrular. Beleleita skarn sülfürlerinin δ³⁴S verileri, Edough magmatik kayaçlarıyla ilişkili sülfür mineralizasyonunun verileriyle benzerdir (Laouar vd., 2002; Şekil 9b).

Son aşama parajenezinin (Döngü II) Li, As, Bi ve F ile zenginleştirilmesi ve gözlemlenen yüksek K/Na oranları, skarnlaşma ve cevherleşme süreçlerinden sorumlu, büyük ölçüde farklılaşmış gömülü bir magmatik kütlenin varlığını işaret etmektedir (Aissa vd., 1995; Marignac vd., 2016). Marignac vd. (2020), Panasqueira'nın (Orta Portekiz) dünya çapında W-Sn cevherinde benzer sonuçlara ulaşmışlardır. MTA Dergisi



Şekil 9- a) Beleleita şelit skarnındaki temsili sülfür izotop verilerinin histogramı, b) Beleleita şelit skarnındaki temsili oksijen izotop verilerinin histogram, c) Beleleita şelit skarnının sülfür izotopik kompozisyonunun doğal dünya materyallerinin tipik δ³⁴S aralığı ile karşılaştırması; (1) Coleman (1977), (2) Paytan vd. (1998) ve Present vd. (2020), (3) Kyser vd. (1986), (4) Laouar vd. (2002, 2005), d) Beleleita şelit skarnının oksijen izotopik kompozisyonunun tipik dünya materyalleri ve bölgesel şelit skarn örnekleri ile karşılaştırması, (1) Craig (1961), (2) Ohmoto (1986), (3) Taylor ve Sheppard (1986) ve Hoefs (2009), (4) Laouar vd. (2002), (5) Tornos vd. (2008).

Bu magmatik kütlenin derinliği, SK kullanılarak (0,5 kb ile 0,6 kb basınçlar) 2 km ile 2,5 km arasında tahmin edilmiştir. Beleleita bölgesindeki şelit skarn cevherlerinin oluşturan sıvılar büyük ölçüde magmatik bir kaynaktan türemekte olup, büyük ihtimalle bir I-tipi granitten gelmektedir ve Edough metamorfik kompleksinin granitoyidleriyle petrografik ve kimyasal olarak benzerlik göstermektedir. Bu sıvılar karmaşık karışım ve kaynama süreçlerinden geçmiştir ve yüksek sıcaklık, yüksek tuzluluk ve düşük oksijen fugasitesi değerlerine sahiptir.

7. Beleleita şelit skarnının genetik modeli

Beleleita şelit skarnları, Kuzey Afrika Alpin kuşağının iç bölgesinin bir parçası olan Edough metamorfik kompleksinin Neoproterozoyik gnaysları içinde konumlanmıştır. Üst Burdigalian sırasında genişlemeye bağlı orojenik olayların yaşandığı bu dönemde, metamorfik kompleks ve onun Kretase tortul örtüsüne, kütlenin kuzey kısmında özellikle yüzeylenen bir dizi magmatik kütle sokulum yapmıştır. Bu çarpışma sonrası kalk-alkalın magmatik kayaçların, manto kökenli, I-tipi granitoyidler (Laouar vd., 2002, 2005) olduğu düşünülmektedir ve bir dalma-batmaçarpışma rejimi içinde yerleştikleri öne sürülmüştür. Bu ortam, yer yüzeyine doğru faylar ve kırık zonları boyunca hareket eden hidrotermal sıvılarla birlikte oluşmuştur. Yüksek sıcaklık ve yüksek tuzluluk ile karakterize edilen bu magmatik kökenli sıvılar, yukarı hareket ederken yan kayaçlarından katyonların çözünmesinden sorumlu olmuş ve küçük miktarlarda kabuk kökenli sıvılarla karışmış olabilirler. Bu sıcak ve tuzlu sıvıların, reaktif mermerler boyunca birkaç evrede geçişi, kalk-silikat kayaçlarının (skarnlar) oluşumunu ve W-As ve sülfür cevherleşmesinin indirgen koşullar altında birikimini sağlamıştır. Şekil 10, Beleleita şelit skarnlarının Edough kompleksindeki I-tipi magmatik kayaçlarla ilişkili kökensel modelini göstermektedir.

8. Sonuç

Bu çalışma, aşağıdaki sonuçları ortaya koymaktadır:

-Beleleita şelit skarnları, Üst Burdigalian döneminde oluşmuş olup, Edough metamorfik kompleksinin Neoproterozoyik gnaysları içinde bulunur. Bu indirgenmiş perkolasyon skarnları ve bunlarla ilişkili W-As cevherleri, iki farklı metasomatik/hidrotermal döngünün sonucu olarak oluştuğu düşünülmektedir. Her döngü, dünya çapındaki birçok Mo içermeyen şelit, skarnlarının tipik mineralojik bileşimlerini gösterir. Hedenbergit, grossüler ve plajiyoklaz skarn mineralleri, yer yer



Şekil 10- Beleleita şelit skarnının kökensel modeli; skarn oluşumunda ve W-As ile ilgili cevherleşmelerde Geç Burdigalian magmatik olayının önemli rolünü göstermektedir.

flor ve lityum içeren skarn parajenezleri (örneğin, şelit, florit, zinwaldite, Li-sfen) tarafından tamamen ornatılmış, ardından amfibol, epidot, kuvars ve karbonatlar (kalsit) gibi silikat bileşimleri gelmiştir.

-SK'lar üzerinde yapılan mikrotermometrik ölçümler yüksek homojenizasyon sıcaklıkları (Th) değerleri (350 °C ila 550 °C arasında) ve magmatik kökenli sıvılara özgü yüksek tuzluluklar (> %30 NaCl) ile gösterirler tipiktir, SK'lar ayrıca kabuk bileşeninden az miktarda bir katkının da olduğunu göstermektedir. W-cevherli skarnlar, nispeten düşük basınçta (0.5 kb–0.6 kb) oluşmuştur.

-Duraylı S-, O- ve C-izotop incelemeleri, SK verileriyle tutarlıdır, sülfürler için magmatik kökenli cevher oluşturan sülfürü, silikatlar için oksijeni ve gang kalsiti için karbon ve oksijeni yansıtır. Duraylı izotop verilerinde az miktarda kabuk bileşenleri de belirtilmiştir. Dolayısıyla, Beleleita bölgesindeki Edough masifindeki mineralize sıvıların, SK verileriyle gösterildiği gibi 2 km–2,5 km derinliğinde gömülü bir I-tipi magmatik kütleden türediği düşünülmektedir. W ve As'ın bolluğu, ayrıca Li ve F gibi uçucu bileşenlerin varlığı, gömülü magmatik kütlenin yüksek derecede farklılaşmış doğasına işaret etmektedir.

Katkı Belirtme

Abdelmalek LEKOUI ve diğer yazarlar, makalenin geliştirilmesine katkıda bulunan anonim hakemler ve editörlerin yardımları için minnettardır.

Değinilen Belgeler

- Abbassene, F., Chazot, G., Bellon, H., Bruguier, O., Ouabadi, A., Maury, R. C., Déverchère, J., Bosch, D., Monié, P. 2016. A 17 Ma onset for the postcollisional K-rich calc-alkaline magmatism in the Maghrebides, evidence from Bougaroun (northeastern Algeria) and geodynamic implications. Tectonophysics 674, 114–134.
- Abbassene, F., Chazot, G., Bellon, H., Maury, R. C., Courme, M., Ouabadi, A., Coutelle, A. 2019. New chronostratigraphic constraints on the emplacement of Miocene high-K calc-alkaline igneous rocks from West Edough-Cap de Fer, NE Algeria. Arabian Journal of Geosciences, 12 (2), 1-19.
- Ahmed-Said, Y., Leake, B. E., Rogers, G. 1993. The petrology, geochemistry and petrogenesis of the Edough igneous rocks, Annaba, NE Algeria.

Journal of African Earth Sciences (and the Middle East), 17(1), 111–123.

- Aissa, D. E. 1996. Etude géologique, géochimique et métallogénique du massif de l'Edough (Annaba, NE Algérie). Thèse Doctorat Etat, 500. USTHB, Alger, Algeria (yayımlanmamış).
- Aissa, D. E. 1997. Les minéralisations tertiaires de l'Edough (NE, Algérie) : métallogénie d'un 'metamorphic core complex' miocène. Doctorat thesis. Institute polytechnic of Lorraine 283, France. (yayımlanmamış).
- Aissa, D. E., Cheilletz, A., Gasquet, D., Marignac, Ch. 1995. Alpine metamorphic core complexes and metallogenesis: The Edough case (NE Algeria). In: Pasava, J., Kribek, B., Zak, K. (Eds.), Mineral deposits: from their origin to their environmental impacts. Balkema, Rotterdam, 23–26.
- Aissa, D. E., Marignac, Ch., Cheilletz, A, Gasquet, D. 1998. Géologie et métallogénie sommaire du massif de l'Edough (NE Algérie). Mémoires Du Service Géologique d'Algérie, 9,7–55.
- Aissa, D. E., Marignac, Ch., Cheilletz, A., Gasquet, D. 1999. Le skarn à scheelite de Karezas (Annaba, Nord-Est Algérie): un skarn polycyclique d'âge burdigalien. Bulletin de Service Géologique d'Algérie, 10 (1), 3–53.
- Aissa, D. E., Cheilletz, A., Marignac, Ch. 2001. Magmatic fluids and skarn mineralization: the Burdigalian W-As skarn at Karézas (Edough massif, NE Algeria). In: Piestrzyňski et al (Ed.) Mineral deposits at the beginning of the 21st Century. In: Proceedings of 6th Biennial SGA Meeting, Krakow, A.A. Balkema, Rotterdam, 877–880.Audétat, A. 2019. The metal content of magmatic-hydrothermal fluids and its relationship to mineralization potential. Economic Geology, 114(6), 1033-1056.
- Auzende, J. M., Bonnin, J., Olivet, J. L. 1975. La marge nordafricaine considérée comme marge active. Bulletin de la Société Géologique de France, 7(4), 486–495.
- Baker, T., Lang, J. R. 2003. Reconciling fluid inclusion types, fluid processes, and fluid sources in skarns: an example from the Bismark Deposit, Mexico. Mineralium Deposita 38 (4), 474–495.
- Berger, W. H., Vincent, E. 1986. Deep-sea carbonates: reading the carbon-isotope signal. Geologische Rundschau, 75 (1), 249-269.
- Bodnar, R. J., Reynolds, T. J., Kuehn, C. A. 1985. Fluidinclusion systematics in epithermal systems. Berger, B.R., and Bethker, P.m. (Eds.), Geology and Geochemistry of Epithermal Systems, Society of Economic Geologists. Littleton, USA, 73–97.

- Bolfa, J. 1948. Contribution à l'étude des gites métallifères de la Kabylie de Collo et de la région de Bône. Bulletin du Service de la Carte Géologique de l'Algérie 6, 216.
- Borthwick, J., Harmon, R. S. 1982. A note regarding CIF3 as an alternative to BrF5 for oxygen isotope analysis. Geochimica et Cosmochimica Acta, 46(9), 1665-1668.
- Bosch, D., Hammor, D., Mechati, M., Fernandez, L., Bruguier, O., Caby, R., Verdoux, P. 2014. Geochemical study (major, trace elements and Pb–Sr–Nd isotopes) of mantle material obducted onto the North African margin (Edough Massif, North Eastern Algeria): Tethys fragments or lost remnants of the Liguro-Provençal basin? Tectonophysics, 626, 53–68.
- Bouguerra, A. 1990. Etude des skarns et de la minéralisation associée dans le massif de l'Edough (cas du gisement As-W de Karésas comparée à l'indice de Bouzizi). These de Magister, Université de Constantine, 260, Constantine (yayımlanmamış).
- Bouillin, J. P. 1986. Le "bassin maghrébin": une ancienne limite entre l'Europe et l'Afrique à l'ouest des Alpes. Bulletin de la Société Géologique de France 8, II (4) 547–558.
- Bowman, J. R. 1998. Stable-isotope systematics of skarn. In: Lentz, D.R. (Ed.), Mineralized Intrusion-Related Skarn Systems. Mineralogical Association of Canada. Short Course, Ottawa, 99-145.
- Bruguier, O., Bosch, D., Caby, R., Vitale-Brovarone, A., Fernandez, L., Hammor, D., Laouar, R., Ouabadi, A., Abdallah, N., Mechati, M. 2017. Age of UHP metamorphism in the Western Mediterranean: insight from rutile and minute zircon inclusions in a diamond-bearing garnet megacryst (Edough Massif, NE Algeria). Earth and Planetary Science Letters, 474, 215-225.
- Caby, R., Bruguier, O., Fernandez, L., Hammor, D., Bosch, D., Mechati, M., Laouar, R., Ouabadi, A., Abdallah, N., Douchet, C. 2014. Metamorphic diamonds in a garnet megacryst from the Edough Massif (Northeastern Algeria): recognition and geodynamic consequences. Tectonophysics, 637, 341-353.
- Cai, Z., Yi, H., You, H. 2023. Carbon isotope stratigraphy across the Devonian–Carboniferous boundary in the east Paleo-Tethys realm, Tibet, China. Minerals, 13(9): 1144.
- Caldevilla, P., González-Menéndez, L., Martín-Crespo, T., Vindel, E., Guedes, A., Berrezueta, E., Gómez-Fernández, F. 2023. The Peña do Seo W-Sn deposit, NW Iberia: Petrology, fluid inclusions and OHS isotopes. Ore Geology Reviews, 155(19), 105361.

- Carminati, E., Lustrino, M., Doglioni, C. 2012. Geodynamic evolution of the central and western Mediterranean: Tectonics vs. igneous petrology constraints: Tectonophysics, 579, 173-192.
- Carminati, E., Wortel, M. J., Meijer, P. T., Sabadini, R. 1998. The two-stage opening of the western-central Mediterranean basins: a forward modeling test to a new evolutionary model. Earth and Planetary Science Letters, 160(3-4), 667–679.
- Chowdhury, S., Lentz, D. R. 2011. Mineralogical and geochemical characteristics of scheelite-bearing skarns, and genetic relations between skarn mineralization and petrogenesis of the associated granitoid pluton at Sargipali, Sundergarh District, Eastern India. Journal of Geochemical Exploration, 108 (1), 39-61.
- Clayton, R. N., Mayeda, T. K. 1963. The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. Geochimica et cosmochimica acta, 27(1), 43-52.
- Cohen, C. R. 1980. Plate tectonic model for the Oligo-Miocene evolution of the western Mediterranean. Tectonophysics, 68(3-4), 283–311.
- Coleman, M. L. 1977. Sulphur isotopes in petrology. Journal of the Geological Society of London, 133(6), 593-608.
- Craig, H. 1961. Isotopic variations in meteoric waters. Science, 133 (3465), 1702–1703.
- Durand-Delga, M. 1980. La méditerranée occidentale : Etapes de sa genèse et problèmes structuraux liés à celles-ci. Société Géologique de France, (10), 203-224.
- Einaudi, M. T., Burt, D. M. 1982. Introduction, terminology, classification, and composition of skarn deposits. Economic geology, 77(4), 745-754.
- E.RE.M. 1969. Travaux de réévaluation du gisement à Sn-W de Beleleita. Rapport interne, (Inédit.).
- Gibert, F., Moine, B., Schott, J., Dandurand, J. L. 1992. Modeling of the transport and deposition of tungsten in the scheelite-bearing calcsilicate gneisses of the Montagne Noire, France. Contributions to Mineralogy and Petrology, 112 (2-3), 371-384.
- Giuliani, G., Cheilletz, A., Mechiche, M. 1987. Behaviour of REE during thermal metamorphism and hydrothermal infiltration associated with skarn and vein-type tungsten ore bodies in central Morocco. Chemical Geology. 64 (3-4), 279–294.
- Hadj-Zobir, S., Oberhansli, R. 2013. The Sidi Mohamed peridotites (Edough massif, NE Algeria): evidence for an upper mantle origin. Journal of Earth System Science, 122 (6), 1455–1465.

- Hammor, D. 1992. Du Panafricain au Miocene: 600 Ma d'évolution polycyclique dans le massif de l'Edough (Algerie nord-orientale) retracée par la pétrologie, la tectonique et la géochronologie (U/Pb, Rb/Sr, Sm/Nd,39Ar/40Ar). Nouvelle thèse, Université de Montpellier II, 205, France (yayımlanmamış).
- Hoefs, J. 2009. Stable Isotope Geochemistry. Springer Verlag, Berlin, 286.
- Horn, R. A., Wickman, F. E. 1973. The Na/K ratio of fluid inclusions in pegmatitic quartz and its genetic implications. A study by neutron activation analysis. Lithos, 6(4), 373-387.
- Huang, X. D., Lu, J. J., Zhang, R. Q., Sizaret, S., Ma, D. S., Wang, R. C., Zhu, X., He, Z. Y. 2022. Garnet and scheelite chemistry of the Weijia tungsten deposit, South China: Implications for fluid evolution and W skarn mineralization in F-rich ore system. Ore Geology Reviews, 142, 1-18.
- Ilavsky, J., Snopkova, P. 1987. Découverte d'Acritarches paléozoïques dans les terrains métamorphiques de l'Edough (Willaya d'Annaba, Algérie). Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de l'univers, Sciences de la Terre, 305(10), 881-884.
- Jiang, W., Li, H., Evans, N. J., Wu, J., Cao, J. 2018. Metal Sources of World-Class Polymetallic W–Sn Skarns in the Nanling Range, South China: Granites versus Sedimentary Rocks. Minerals, 8(7), 265.
- Kretschmar, U., Scott, S. D. 1976. Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their application. Canadian mineralogist, 14 (3), 364-386.
- Kwak, T. A. P. 1987. W-Sn skarn deposits and related metamorphic and granitoids. Elsevier, Amsterdam, 451.
- Kwak, T. A. P. 1994. Hydrothermal alteration in carbonatereplacement deposits, Ore skarns and distal equivalents, in alteration and alteration processes associated with ore-forming systems. Lentz, D. R. (Ed.). Geological Association of Canada, short course notes, Ottawa, 381-402.
- Kyser, T. K., Cameron, W. E., Nisbet, E. G. 1986. Boninite petrogenesis and alteration history: constraints from stable isotope compositions of boninites from Cape Vogel, New Caledonia and Cyprus. Contributions to Mineralogy and Petrology, 93(2), 222-226.
- Labidi, J., Cartigny, P., Hamelin, C., Moreira, M., Dosso, L. 2014. Sulfur isotope budget (³²S, ³³S, ³⁴S and ³⁶S) in Pacific-Antarctic ridge basalts: A record of mantle source heterogeneity and hydrothermal sulfide

assimilation. Geochimica et Cosmochimica Acta, 133, 47-67.

- Laouar, R. 2002. Petrogenetic and metallogenetic studies of the Tertiary igneous complexes of northeast Algeria: a stable isotope study. Doctorat d'Etat thesis, University Badji Mokhtar Annaba 171, Algeria.
- Laouar, R., Boyce, A. J., Ahmed-Said, Y., Ouabadi, A., Fallick, A. E., Toubal, A. 2002. Stable isotope study of the igneous, metamorphic and mineralized rocks of the Edough complex, Annaba, Northeast Algeria. Journal of African Earth Sciences, 35(2), 271–283.
- Laouar, R., Boyce, A. J., Arafa, M., Ouabadi, A., Fallick, A. E. 2005. Petrological, geochemical, and stable isotope constraints on the genesis of the Miocene igneous rocks of Chetaibi and Cap de Fer (NE Algeria). Journal of African Earth Sciences, 41(5), 445-465.
- Li, J., Li, X., Xiao, R. 2019. Multiple-stage tungsten mineralization in the Silurian Jiepai W skarn deposit, South China: Insights from cathodoluminescence images, trace elements, and fluid inclusions of scheelite. Journal of Asian Earth Sciences, 181, 103898.
- Li, X. F., Huang, C., Wang, C., Wang, L. 2016. Genesis of the Huangshaping W-Mo–Cu–Pb–Zn polymetallic deposit in Southeastern Hunan Province, Phina: constraints from fluid inclusions, trace elements, and isotopes. Ore Geology Reviews, 79, 1–25.
- Marignac, Ch., Zimmermann, J. L. 1983. Âges K-Ar de l'évènement Hydrothermal et des Intrusions Associées dans le District Minéralisé Miocène d'Ain-Barbar (Est Constantinois, Algérie). Mineralium Deposita, 18 (3), 457–467.
- Marignac, Ch., Aissa, D. E., Cheilletz, A., Gasquet, D. 2016. Edough-Cap de Fer Polymetallic District, Northeast Algeria: II. Metallogenic Evolution of a Late Miocene Metamorphic Core Complex in the Alpine Maghrebide Belt. M. Bouabdellah and J.F. Slack (eds.), Springer International Publishing Switzerland. Mineral Deposits of North Africa, 167-199.
- Marignac, Ch., Cuney, M., Cathelineau, M., Lecomte, A., Carocci, E., Pinto, F. 2020. The Panasqueira rare metal granite suites and their involvement in the genesis of the world-class Panasqueira W–Sn–Cu vein deposit: a petrographic, mineralogical, and geochemical study. Minerals, 10(6), 1-47.
- Mattey, D., Lowry, D., Macpherson, C. 1994. Oxygen isotope composition of mantle peridotite. Earth and Planetary Science Letters, 128 (3-4), 231– 241.

- Meinert, L. D. 1992. Skarns and Skarn Deposits. Geoscience Canada, 19 (4), 145-162.
- Meinert, L. D., Hedenquist, J. W., Satoh, H., Matsuhisa, Y. 2003. Formation of anhydrous and hydrous skarn in Cu-Au ore deposits by magmatic fluids. Economic Geology, 98 (1), 147-156.
- Meinert, L. D., Dipple, G. M., Nicolescu, S. 2005. World skarn deposits. In: Hedenquist, J. W., Thompson, J.F.H., Goldfarb, R.J., Richards, J.P. (Eds.), Economic Geology 100th Anniversary Volume. Society of Economic Geologists, Littleton, CO, 299–336.
- Miranda, A. C. R., Beaudoin, G., Rottier, B. 2022. Scheelite chemistry from skarn systems: implications for ore-forming processes and mineral exploration. Mineralium Deposita, 57 (8), 1469-1497.
- Newberry, R. J. 1998. W-and Sn-skarn deposits: a 1998 status report. Mineralized intrusion-related skarn systems, 289-335.
- Oehlert, A., Swart, P. 2014. Interpreting carbonate and organic carbon isotope covariance in the sedimentary record. Nature Communications, 19 (5), 4672.
- Ohmoto, H. 1986. Stable isotope geochemistry of ore deposits. Reviews in Mineralogy 16, 491–559.
- Ohmoto, H., Goldhaber, M. B., 1997. Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits, third edition, 509– 567.
- Orhan, A. 2017. Evolution of the Mo-rich scheelite skarn mineralization at Kozbudaklar, Western Anatolia, Turkey: Evidence from mineral chemistry and fluid inclusions. Ore Geology Reviews, 80, 141– 165.
- Paytan, A., Kastner, M., Campbell, D., Thiemens, M. H. 1998. Sulfur isotopic composition of Cenozoic seawater sulfate. Science, 282, 1459-1462.
- Prasanna, K., Ghosh, P., Eagle, R. A., Tripati, A., Kapur, V. V. Feeney, R. F., Fosu, B. R., Mishra, D. 2021. Temperature estimates of lower Miocene (Burdigalian) coastal water of Southern India using a revised otolith "clumped" isotope paleothermometer. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 22.
- Present, T. M., Adkins, J. F., Fischer, W. W. 2020. Variability in sulfur isotope records of Phanerozoic seawater sulfate. Geophysical Research Letters 47 (18), 1-17.
- Roedder, E. 1984. The fluids in salt. American Mineralogist, 69 (5-6), 413-439.
- Schoell, M. 1984. Recent advances in petroleum isotope geochemistry. Organic Geochemistry, 6, 645-663.

- Singoyi, B., Zaw, K. 2001. A petrological and fluid inclusion study of magnetite–scheelite skarn mineralization at Kara, Northwestern Tasmania: implications for ore genesis. Chemical Geology. 173 (1-3), 239–253.
- Soloviev, S. G., Kryazhev, S. G. 2018. Magmatichydrothermal evolution at the Lyangar redoxintermediate tungsten-molybdenum skarn deposit, western Uzbekistan, Tien Shan: Insights from igneous petrology, hydrothermal alteration, and fluid inclusion study, Lithos, 316, 154-177.
- SO.NA.RE.M, 1975. Travaux d'exploration sur les minéralisations ferrifères du sud du massif de l'Edough. Rapport interne (yayımlanmamış).
- Sterner, S. M., Hall, D. L., Bodnar, R. J. 1988. Synthetic fluid inclusions. V. Solubility relations in the system NaCl-KCl-H₂O under vapor-saturated conditions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 52 (5), 989-1005.
- Taylor J. R., H. P., Sheppard, S. M. F. 1986. Igneous rocks: I. Processes of isotopic fractionation and isotopic systematics. Reviews in Mineralogy 16, 227–271.
- Taylor, P., Larter, S., Jones, M., Dale, J., Horstad, I. 1997. The effect of oil-water-rock partitioning on the occurrence of alkylphenols in petroleum systems. Geochimica et cosmochimica acta, 61 (9), 1899-1910.
- Tornos, F., Galindo, C., Crespo, J. L., Spiro, B. F. 2008. Geochemistry and origin of calcic tungstenbearing skarns, Los Santos, Central Iberian zone, Spain. The Canadian Mineralogist, 46 (1), 87-109.
- Wang, J., Zhao, L., Li, Q., Zhang, X., Wang, Y., Shao, Y., Li, Y. 2023. Ore-forming process of the W–Sn and Cu skarn mineralization in the Huangshaping deposit (Nanling Range): Constraints from scheelite geochemistry and cassiterite U–Pb geochronology. Ore Geology Reviews, 105354.
- Wei, B., Wang C. Y., Lahaye Y., Xie L. H., Cao Y. H. 2019. S and C isotope constraints for mantle-derived sulfur source and organic carbon-induced sulfide saturation of magmatic Ni-Cu sulfide deposits in the Central Asian Orogenic Belt, North China. Economic Geology, 114 (4), 787-806.
- Xu, J. Y., Giuliani, A., Li, Q. L., Lu, K., Melgarejo, J. C., Griffin, W. L. 2021. Light oxygen isotopes in mantle-derived magmas reflect assimilation of sub-continental lithospheric mantle material. Nature Communications, 12, 6295.
- Xue, L., Wang, G., Tang, L., Cao, Y., Du, J., Du, Y., Cheng, H. 2021. Genesis and hydrothermal evolution of the Zhazigou skarn W (Mo) deposit, East Qinling, China: Constraints from fluid inclusions and H–O–S–Pb isotopes. Ore Geology Reviews, 138, 1-20.

- Yeh, H. W., Epstein, S. 1981. Hydrogen and carbon isotopes of petroleum and related organic matter. Geochimica et Cosmochimica Acta, 45 (5), 753-762.
- Zhang, Y., Chen, H. Y., Cheng, J. M., Tian, J., Zhang, L. J., Olin, P. 2022a. Pyrite geochemistry and its implications on Au-Cu skarn metallogeny: An example from the Jiguanzui deposit, Eastern

China. American Mineralogy, 107 (10), 1910-1925.

Zhang, Y., Song, S. L., Hollings, P., Li, D. F., Shao, Y. J., Chen, H. Y., Zhao, L. J., Kamo, S., Jin, T. T., Yuan, L. L., Liu, Q. Q., Chen, S.C. 2022b. In-situ U-Pb geochronology of vesuvianite in skarn deposits. Chemical Geology, 612, 121-136.